



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 60 798 A 1**

⑨ Int. Cl.⁷:
C 08 L 27/02
C 08 L 27/06
C 08 K 3/10
C 08 K 3/24

⑲ Aktenzeichen: 198 60 798.9
⑳ Anmeldetag: 30. 12. 1998
㉑ Offenlegungstag: 6. 7. 2000 ✓

DE 198 60 798 A 1

⑪ Anmelder:
Baerlocher GmbH, 85716 Unterschleißheim, DE

⑫ Vertreter:
Grünecker, Kinkeldey, Stockmair & Schwanhäusser,
80538 München

⑬ Erfinder:
Tanudjaja-Lindner, Meiliana, Dipl.-Ing., 85757
Karlsfeld, DE; Lhomme, Marjorie, Dipl.-Ing., 85774
Unterföhring, DE; Fokken, Stefan, Dr., 85244
Röhrmoos, DE; Chmil, Knut, Dr., 85716
Unterschleißheim, DE; Deuster, Marion, Dipl.-Ing.,
82390 Eberling, DE; Hauk, Jürgen, Dr., 80935
München, DE

⑭ Entgegenhaltungen:
DE 41 06 411 C1
DE 196 44 129 A1

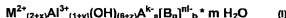
Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑮ Zusammensetzung, enthaltend mindestens ein halogenhaltiges Polymer und einen Stabilisator

⑯ Die vorliegende Erfindung betrifft eine Zusammensetzung, enthaltend mindestens ein halogenhaltiges Polymer, wie PVC, und einen Stabilisator, wobei der Stabilisator mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) umfaßt:

Formel (I), die zwei verschiedene Anionen A^{k-} und B^{l-} enthält, als Stabilisatorkomponente...



worin
 M^{2+} Ca, Mg, Zn oder Mischungen davon bedeutet;
 A^{k-} ein k-wertiges anorganisches oder organisches Säureanion ist und k 1, 2, oder 3 bedeutet;
 $[B_n]^{l-}$ ein anorganisches oder organisches Säureanion ist,

n eine ganze Zahl ≥ 1 bedeutet und den Polymerisationsgrad des Säureanions angibt, wenn das Säureanion ein anorganisches oder organisches Polykation ist, und 1, 2, 3 oder 4 bedeutet und die Wertigkeit des Anions angibt und wobei, wenn n = 1, l die Wertigkeit des Anions angibt und 2, 3 oder 4 ist, und

wenn n > 1, l die Wertigkeit der Monomereinheiten des Polykations angibt und 1, 2, 3 oder 4 ist und nl die Gesamt-wertigkeit des Polykations $[B_n]^{l-}$ bedeutet;

wobei A und B verschieden voneinander sind;

$0 \leq x < 0,6$;

$0 \leq y < 0,4$, wobei entweder x oder y gleich 0 ist;

$0 < a < 0,8$;

$0 < b < 0,8/n$; und

aus Elektroneutralitätsgründen gilt;

$z = 1 + 2x + 3y - ka - nlb$.

Durch die Verwendung mindestens einer Verbindung der

DE 198 60 798 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Zusammensetzung, enthaltend mindestens ein halogenhaltiges Polymer und einen Stabilisator.

- 5 Bekanntermaßen neigen halogenhaltige Kunststoffe bei thermischer Belastung während der Herstellung oder im Langzeit-Gebrauch zu unerwünschten Zersetzungs- und Abbaureaktionen. Während der Verarbeitung kann es zur Belagsbildung, dem sogenannten Plate-out, an Werkzeugen und Kaliber kommen. Ebenso können Witterungseinflüsse sowie Sonnenlicht Zersetzungsreaktionen hervorrufen, die beispielsweise eine Verfärbung oder Versprödung des Werkstoffes zur Folge haben.

- 10 Um dem Verlust der Gebrauchseigenschaften entgegenzuwirken, werden üblicherweise Stabilisatoren auf Basis von Schwermetallen, wie Pb, Ba und/oder Cd, eingesetzt. Arbeitsphysiologische und umweltpolitische Gründe haben die Kunststoffindustrie veranlaßt, nach einem gleichwertigen Ersatz für die zwar wirkungsvollen aber toxischen Schwermetallverbindungen zu suchen.

- Als Alternative zu den etablierten Systemen werden seit einiger Zeit Ca/Zn-Seifen als Stabilisatoren für Polymere eingesetzt. Die Ca/Zn-Seifen zeigen im Vergleich zu den herkömmlichen Stabilisatoren eine ungenügende Stabilisatorwirkung, vor allem in Hinblick auf Anfangsfarbe und Langzeitstabilität.

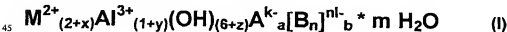
- Bei dem Abbau halogener Polymerer, insbesondere bei PVC, entsteht Salzsäure, die aus dem Polymerstrang eliminiert wird und einen verfärbten, ungesättigten Kunststoff mit Polyensequenzen erzeugt. Da die freie Salzsäure den Dehydrohalogenierungsprozeß weiter katalysiert, wurden Calcium- und Zinkfettsäuresalze mit Co-Stabilisatoren kombiniert, um die freiwerdende Salzsäure unmittelbar nach der Entstehung durch Neutralisation zu binden. Als Co-Stabilisatoren mit Säurefängereigenschaften eignen sich Zeolithe (EP-A-027-588) und basische Schichtverbindungen, wie Hydrotalcite und Hydrocalumite. In DE-A-41 06 411 und DE-A-41 06 404 werden basische Calcium-Aluminium-Hydroxy-Phosphite bzw. basische Calcium-Aluminium-Hydroxy-Dicarboxylate als Stabilisatoren für halogenhaltige Polymere, insbesondere PVC, vorgeschlagen.

- 15 In EP-A-0 761 756 werden stabilisierende Verbindungen für halogenhaltige Polymere beschrieben, bei denen die Anwesenheit von Lithium-Kationen zur Erzielung der gewünschten Stabilisierungswirkung zwingend notwendig ist. In EP-A-0 844 214 werden ebenfalls basische Verbindungen beschrieben, die als Chalcocalumit-Verbindungen bezeichnet werden. Diese Verbindungen sind kristallin und enthalten ebenfalls Lithium-Kationen. In DE-A-41 17 034 werden kationische, röntgenkristalline Schichtverbindungen als Co-Stabilisatoren für Ca/Zn-stabilisierte halogenhaltige Polymermassen beschrieben, die mindestens eine BET-Oberfläche von 50 m²/g aufweisen müssen.

- Die bisher beschriebenen Stabilisatoren, die die schwermetallhaltigen Stabilisatoren für halogenhaltige Polymere ersetzen sollen, haben den Nachteil, daß sie das sogenannte Plate-out an Werkzeugen und Kaliber hervorrufen oder nur unzureichend verhindern können. Ferner sind ihre Eigenschaften bezüglich der Stabilisierung halogenhaltiger Polymere gegenüber Zersetzungsreaktionen, die durch Witterungseinflüsse und Sonnenlicht hervorgerufen werden, noch zu verbessern.

- 20 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es deshalb, eine Zusammensetzung zur Verfügung zu stellen, die mindestens ein halogenhaltiges Polymer und einen Stabilisator enthält und die verbesserte Eigenschaften bezüglich Plate-out und eine verbesserte Beständigkeit gegen Witterungseinflüsse und Sonnenlicht aufweist und den durch hohe Temperaturen bei der Verarbeitung sowie durch Friktion bedingten Abbau der Polymerzusammensetzung vermeidet.

- 40 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch eine Zusammensetzung, enthaltend mindestens ein halogenhaltiges Polymer und einen Stabilisator, die dadurch gekennzeichnet ist, daß der Stabilisator mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) umfaßt,



worin

M²⁺ Ca, Mg, Zn oder Mischungen davon bedeutet;

A^{k-} ein k-wertiges anorganisches oder organisches Säureanion ist und

- 50 k 1, 2 oder 3 bedeutet;

[B_n]ⁿ⁻ ein anorganisches oder organisches Säureanion ist,

n eine ganze Zahl ≥ 1 bedeutet und den Polymerisationsgrad des Säureanions angibt, wenn das Säureanion ein anorganisches oder organisches Polyanion ist, und

- 1 1, 2, 3 oder 4 bedeutet und die Wertigkeit angibt,

- 55 wobei wenn n = 1, 1 die Wertigkeit des Anions angibt und 2, 3 oder 4 ist, und

wenn n > 1, 1 die Wertigkeit der Monomereinheiten des Polyanions angibt und 1, 2, 3 oder 4 ist und n1 die Gesamtwertigkeit des Polyanions [B_n]ⁿ⁻ bedeutet;

wobei A und B verschieden voneinander sind;

- 60 0 ≤ x < 0,6;

0 ≤ y < 0,4, wobei entweder x oder y gleich 0 ist;

0 < a < 0,8;

- 65 0 < b < 0,8/n; und

aus Elektroneutralitätsgründen gilt:

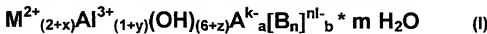
z = 1 + 2x + 3y - ka - n1b.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß außerdem gelöst durch die Verwendung einer Verbindung der allgemeinen For-

mel (I), die wie vorstehend beschrieben definiert ist, als Stabilisatorkomponente für halogenhaltige Polymere.

Nachstehend wird die Erfindung unter Bezugnahme auf bevorzugte Ausführungsformen näher beschrieben.

In den erfindungsgemäßen verwendeten Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



wird M^{2+} aus Ca, Mg, Zn und Mischungen davon gewählt. Vorzugsweise werden Verbindungen der Formel (I) eingesetzt, in denen M^{2+} Ca ist, das gegebenenfalls in Kombination mit Mg und/oder Zn eingesetzt wird.

In der allgemeinen Formel (I) bedeutet A^{k-} ein k-wertiges anorganisches oder organisches Säureanion, wobei k 1, 2 oder 3 ist. Beispiele für Säureanionen A^{k-} , die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, umfassen Halogenide, wie F^- , Cl^- und Br^- ; O^{2-} , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, $S_2O_4^{2-}$, HPO_3^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , Alkyl- und Dialkylphosphate, Alkylmercaptide und Alkylsulfonate, worin die Alkylgruppen, die gleich oder verschieden sein können, geradkettig, verzweigt oder cyclisch sein können und vorzugsweise 1 bis 20 C-Atome aufweisen, und gegebenenfalls funktionalisierte Di-, Tri- oder Tetracarbonsäuren, wie Maleat, Phthalat, Aconitat, Trimesinat, Pyromellitat, Malat, Tartrat, Citrat und Anionen der isomeren Formen der Hydroxyphthalsäure und der Hydroxymesinsäure. Vorzugsweise ist A^{k-} ein anorganisches Säureanion insbesondere ein Halogenidion, gewählt aus F^- , Cl^- und Br^- . In besonders bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung ist $A^{k-} Cl^-$.

$[B_n]^{nl}$ bedeutet ein Säureanion, das von A^{k-} verschieden ist.

Für den Fall, daß $n = 1$, ist B^{1-} ein l-wertiges anorganisches oder organisches Säureanion, wobei l 2, 3 oder 4 ist. Beispiele für Säureanionen B^{1-} , die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, umfassen O^{2-} , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, $S_2O_4^{2-}$, HPO_3^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , Alkyl- und Dialkylphosphate, Alkylmercaptide und Alkylsulfonate, worin die Alkylgruppen, die gleich oder verschieden sein können, geradkettig, verzweigt oder cyclisch sein können und vorzugsweise 1 bis 20 C-Atome aufweisen, und gegebenenfalls funktionalisierte Di-, Tri- oder Tetracarbonsäuren, wie Maleat, Phthalat, Aconitat, Trimesinat, Pyromellitat, Malat, Tartrat, Citrat und Anionen der isomeren Formen der Hydroxyphthalsäure und der Hydroxymesinsäure. Vorzugsweise ist B^{1-} ein Borat oder ein Anion einer gegebenenfalls funktionalisierten Di-, Tri- oder Tetracarbonsäure. Insbesondere bevorzugt sind Carbonsäureanionen und Hydroxycarbonsäureanionen mit mindestens zwei Carboxylgruppen, von denen Citrat anionen am meisten bevorzugt sind.

Für den Fall, daß $n > 1$, bedeutet $[B_n]^{nl}$ ein anorganisches oder organisches Polyanion mit dem Polymerisationsgrad n und der Wertigkeit l der Monomereinheiten des Anions und damit der Gesamtwertigkeit nl, wobei $l \geq 1$. Beispiele für die Polyanionen $[B_n]^{nl}$ sind Polyacrylate, Polycarboxylate, Polyborate, Polysilicate, Polyphosphate und Polyphosphonate.

Bei den Verbindungen der allgemeinen Formel (I), die in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung enthalten sind, handelt es sich nicht um schichtartig aufgebaute Verbindungen vom Hydratclit- bzw. Hydrocalumittyp, sondern um eine physikalische Mischung von M^{2+} /Aluminiumoxidhydraten mit Salzen zweiwertiger Metalle. Röntgendiffraktogramme der in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung eingesetzten Verbindungen der Formel (I) zeigen eindeutig, daß es sich nicht um diskrete kristalline Verbindungen eines bekannten Typs (Katolit, Hydrocalumit, -talcit), sondern um röntgenamorphe Mischungen handelt.

Die Verbindungen der Formel (I) können einzeln oder als Mischungen von zwei oder mehreren Verbindungen eingesetzt werden. Sie sind in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung vorzugsweise in einer Menge von mindestens 0,3 Gewichtsteilen, insbesondere in einer Menge von 0,5 bis 4 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile des halogenhaltigen Polymers, enthalten.

Zur Verbesserung der Kompatibilität der Verbindungen der Formel (I) mit der Polymermatrix können diese Verbindungen mit oberflächenaktiven Stoffen, wie Fettsäuren und/oder deren Derivaten, Silicaten, (Alkyl)-Phosphaten oder Stannaten, behandelt werden. Eine weitere Möglichkeit der Oberflächenbehandlung besteht in der Beschichtung mit oberflächenaktiven (Co)-Polymeren, wie gegebenenfalls funktionalisierten Polycarboxylaten, Polyphosphaten, -phosphonaten, -sulfonaten oder -vinylalkoholen.

Zur Herstellung der Verbindungen nach Formel (I) können, bekannten Verfahren folgend, Lösungen bzw. Suspensionen oxidischer Formen der gewünschten Kationen (z. B. $NaAlO_2$, $Ca(OH)_2$, $Zn(OH)_2$, $Al(OH)_3$) mit Lösungen oder Suspensionen von Salzen oder den entsprechenden Säuren der gewünschten Anionen gemischt und bei Temperaturen zwischen 40°C und 95°C zur Reaktion gebracht werden. Dabei können die Reaktionszeiten zwischen 15 und 300 Minuten variiert werden.

Zur Oberflächenbehandlung können die Reaktionssuspensionen direkt mit dem Oberflächenbehandlungsmittel versetzt, das Produkt durch Filtration von der Mutterlauge getrennt und bei geeigneten Temperaturen zwischen 100°C und 250°C getrocknet werden. Die zugesetzte Menge an Oberflächenbehandlungsmittel beträgt vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-%.

Für die Herstellung der Verbindungen der Formel (I) ist keine hydrothermale Behandlung erforderlich. Dadurch wird neben den verbesserten Stabilisator-Eigenschaften auch eine Kostenersparnis erreicht.

Beispiele für die zu stabilisierenden halogenhaltigen thermoplastischen Polymere, für die das erfindungsgemäße Stabilisatorsystem eingesetzt werden kann, sind Polyvinylchlorid (PVC), Polyvinylidenchlorid, chloriertes Polypropylen oder Ethylen/Vinylacetat-Copolymer, chloriertes oder chloresulfoniertes Polyethylen, halogenierte Kautschuke und alle Polymere, die nachhalogeniert wurden oder bei deren Herstellung halogenhaltige Polymerisationskatalysatoren eingesetzt wurden. Erfindungsgemäß werden die Verbindungen der Formel (I) besonders bevorzugt in Polyvinylchlorid, Copolymeren von Polyvinylchlorid sowie Blends, die Polyvinylchlorid enthalten, eingesetzt.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann zusätzlich zu der Verbindung der Formel (I) noch andere übliche Stabilisatorkomponenten und Additive enthalten. Beispiele hierfür umfassen:

(A) Metalloxide, Metallhydroxide und Metallseifen von gesättigten, ungesättigten, geradkettigen oder verzweigten

ten, aromatischen oder aliphatischen Carbonsäuren oder Hydroxycarbonsäuren, wobei die Carbonsäure oder Hydroxycarbonsäure vorzugsweise 2 bis 22 Kohlenstoffatome enthält.

Die Metallation in der Stabilisator Komponente (A) ist vorzugsweise ein zweiwertiges Metallkation und wird insbesondere bevorzugt gewählt aus Ca^{2+} , Zn^{2+} und Mischungen davon.

Beispiele für die Carbonsäureanionen umfassen Anionen von monovalenten Carbonsäuren, wie Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Hexansäure, Onansäure, Octansäure, Neodecansäure, 2-Ethylhexansäure, Pelargonsäure, Decansäure, Undecansäure, Dodecansäure, Tridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Laurylsäure, Isostearinsäure, Stearinsäure, 1,2-Hydroxystearinsäure, 9,10-Dihydroxystearinsäure, Ölsäure, 3,6-Dioxaheptansäure, 3,6,9-Trioxadecansäure, Behensäure, Benzoesäure, p-tert-Butylbenzoesäure, Dimethylhydroxybenzoesäure, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoesäure, Toluylsäure, Dimethylbenzoesäure, Ethylbenzoesäure, n-Propylbenzoesäure, Salicylsäure, p-tert-Octylsalicylsäure und Sorbinsäure; Anionen von divalenten Carbonsäuren bzw. deren Monoestern, wie Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Fumarsäure, Pentan-1,5-dicarbonsäure, Hexan-1,6-dicarbonsäure, Heptan-1,7-dicarbonsäure, Octan-1,8-dicarbonsäure, 3,6,9-Trioxadecan-1,10-dicarbonsäure, Milchsäure, Malonsäure, Maleinsäure, Weinsäure, Zimtsäure, Mandelsäure, Äpfelsäure, Glykolsäure, Oxalsäure, Salicylsäure, Polyglykoldicarbonsäure ($n = 10-12$), Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure und Hydroxyphthalsäure; und Anionen von tri- oder tetraivalenten Carbonsäuren, bzw. deren Mono-, Di- oder Triester, wie Hemimellithsäure, Trimellithsäure, Pyromellithsäure und Zitronensäure; sowie ferner sogenannte überbasische (overbased) Carboxylate, die beispielsweise in DE-A-41 06 404 und DE-A-40 02 988 beschrieben werden. Bevorzugte Carbonsäureanionen sind Anionen von Carbonsäuren und Hydroxycarbonsäuren, die gesättigt oder ungesättigt sein können und 8 bis 20 C-Atome aufweisen.

Insbesondere bevorzugte Stabilisator Komponenten (A) sind Stearat, Oleat, Laurat, Palmitat, Behenat, Versat, Hydroxystearate, Dihydroxystearate, p-tert-Butylbenzoat oder (Iso)octanoat von Calcium oder Zink oder Mischungen davon, wovon Calciumstearat oder Zinkstearat oder Mischungen davon am meisten bevorzugt sind. Die Stabilisator Komponente (A) kann in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung in einer Menge von bis zu 10 Gewichtsteilen, vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 4 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile des halogenhaltigen Polymers, enthalten sein.

(B) Organozinnverbindungen als Thermostabilisator Komponenten, wie Methylzinn-tris-(isooctyl-thioglycolat), Methylzinn-tris-(isooctyl-3-mercaptopropionat), Methylzinn-tris-(isodecyl-thioglycolat), Dimethylzinn-bis-(isooctyl-thioglycolat), Dibutylzinn-bis-(isooctyl-thioglycolat), Monobutylzinn-tris-(isooctyl-thioglycolat), Dioctylzinn-bis-(isooctyl-thioglycolat), Monooctylzinn-tris-(isooctyl-thioglycolat) und Dimethylzinn-bis-(2-ethylhexyl-8-mercaptopropionat). Die Stabilisator Komponente (B) kann in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung in einer Menge von bis zu 10 Gewichtsteilen, vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 4 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile des halogenhaltigen Polymers, enthalten sein.

(C) Organische, gegebenenfalls mehrfach N-alkylierte Aminoverbindungen, die vorzugsweise Alkylgruppen mit 1 bis 20 C-Atomen aufweisen, wobei die Anwesenheit mehrerer Alkylgruppen die Alkylgruppen gleich oder verschieden sein können. Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Aminoverbindungen sind Hydrazide, Dihydropyridine, Polydihydropyridine, Uracile, Aminocrotonsäureester und Triazine. Die Aminoverbindungen können in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung in einer Menge von bis zu 10 Gewichtsteilen, vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 4 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile des halogenhaltigen Polymers, enthalten sein.

(D) Perchlorate der allgemeinen Formel $\text{M}(\text{ClO}_4)_n$, worin M, Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Zn, Al, La oder Ce bedeutet und v so gewählt wird, daß die Verbindung elektrisch neutral ist.

Die erfindungsgemäß verwendeten Perchlorate der Formel (II) können mit Alkoholen (Polyolen, Cyclodextrinen) oder Etheralkoholen bzw. Esteralkoholen komplexiert sein. Bei mehrwertigen Alkoholen oder Polyolen können auch deren Dimere, Trimere, Oligomere und Polymere in Frage, wie Di-, Tri-, Tetra- und Polyglycole sowie Di-, Tri- und Tetrapentaerythrit oder Polyvinylalkohol in verschiedenen Polymerisationsgraden. Die Perchloratsalze können dabei in verschiedenen gängigen Darreichungsformen eingesetzt werden, z. B. als Salz oder wässrige Lösung, aufgezogen auf ein Trägermaterial, wie PVC oder bekannte anorganische Trägermaterialien, oder durch chemische Reaktion eingebunden. Die Perchlorate können in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung in einer Menge von bis zu 10 Gewichtsteilen, vorzugsweise von 0,001 bis 5, insbesondere bevorzugt von 0,01 bis 3 und am meisten bevorzugt von 0,01 bis 2 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile des halogenhaltigen Polymers, enthalten sein.

(E) Organische Phosphitester mit 1 bis 3 organischen Resten, die gleich oder verschieden sein können und gewählt werden aus gesättigten, ungesättigten, geradkettigen, verzweigten oder cyclischen Alkylgruppen mit 1 bis 20 C-Atomen, Arylgruppen mit 6 bis 20 C = Atomen, die substituiert sein können, und Aarylgruppen mit 7 bis 20 C-Atomen. Beispiele für organische Phosphitester sind Tris-(nonylphenyl)-, Trilauryl-, Trioctyl-, Tridecyl-, Tridodecyl-, Triphenyl-, Trikresyl- und Tris-p-nonylphenyl-phosphit, und Trisäuryl-sorbit-triphosphit. Organische Phosphitester können in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung in einer Menge von bis zu 10 Gewichtsteilen, vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 4 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile des halogenierten Polymers, enthalten sein.

(F) Polyole, sowie deren Partialester, beispielsweise Polyole mit 2 bis 32 C-Atomen und 2 bis 12 Hydroxylgruppen. Beispiele für die erfindungsgemäß einsetzbaren Polyole sind Propylenglycol, Neopentylglycol, Trimethylolpropan, Di-(trimethylolpropan), Zuckeralkohole, wie Erythrit, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Tripentaerythrit, Xylitol, Sorbitol und Mannitol; Mono-, Oligo- und Polysaccharide; und die daraus hergestellten Polyhydroxyäthern und Hydroxysocyanurate, wie Tris-(2-hydroxy-ethyl)isocyanurat. Polyole können in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung in einer Menge von bis zu 10 Gewichtsteilen, vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 4 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile des halogenhaltigen Polymers, enthalten sein.

(G) Epoxide auf der Basis von pflanzlichen oder tierischen Ölen, beispielsweise Epoxysojaöl und Epoxyrapsöl; ep-

oxidierte Fettsäureester, epoxidierte Glycidylether, Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, deren Polymere und Copolymere und epoxidierte Polymere, wie epoxidiertes Polybutadien und epoxidiertes ABS. Epoxide können in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung in einer Menge von bis zu 10 Gewichtsteilen, vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 4 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile des halogenhaltigen Polymers, enthalten sein.

(H) β -Diketone und deren Salze, beispielsweise Acetylacetonate. Diese können in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung in einer Menge von bis zu 10 Gewichtsteilen, vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 4 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile des halogenhaltigen Polymers, enthalten sein.

(I) Calcium-Aluminium-Hydroxy-Phosphite, die beispielsweise in DE-B-39 41 902 und in DE-B-41 06 411 beschrieben werden. Diese können in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung in einer Menge von bis zu 10 Gewichtsteilen, vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 4 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile des halogenhaltigen Polymers, enthalten sein.

(J) Weitere Additive, wie Weichmacher, Füllstoffe, Flamverzögerungsmittel, chemische Treibmittel, Pigmente, Farbstoffe, antistatische Mittel, UV-Absorber, Schlagzähmodifikatoren und sonstige Verarbeitungshilfsmittel. Diese können in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung jeweils in üblichen Mengen, die vorzugsweise 10 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile des halogenhaltigen Polymers, nicht übersteigen, enthalten sein.

Die Komponenten (A) bis (J) können in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung in geeigneten Kombinationen der Einzelkomponenten enthalten sein.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Zusammensetzung, neben dem halogenhaltigen Polymer und mindestens einer Verbindung der Formel (I), mindestens eine Komponente (A) und/oder mindestens eine Komponente (B), insbesondere bevorzugt Calcium- und/oder Zinkseifen, gegebenenfalls in Kombination mit einer Organozinnverbindung (B). Die erfindungsgemäße Zusammensetzung gemäß dieser Ausführungsform kann weiterhin mindestens eine der Komponenten (C) bis (J) in üblichen Mengen enthalten.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen haben den Vorteil, daß sie gegenüber thermischer Belastung stabil sind und während der Verarbeitung kein Plate-out an Werkzeugen und Kaliber auftritt. Außerdem weisen sie eine gute Stabilität gegen Witterungseinflüsse und Bestrahlung mit Sonnenlicht auf.

Die nachstehenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiel 1 und Vergleichsbeispiele 1 bis 3

Die in der Tabelle 1 angegebenen Bestandteile (in Gewichtsteilen) wurden in einem Heiz-Kühlmischer zu Dryblends gemischt und 5 Minuten bei 180°C zu Hart-PVC-Walzfellen mit einer Dicke von 1 mm verarbeitet. Das erfindungsgemäße Beispiel wird im folgenden als B1, die Vergleichsbeispiele werden als VB1 bis VB3 bezeichnet.

Tabelle 1

	B1	VB1	VB2	VB3
PVC	100	100	100	100
Kreide	3	3	3	3
TiO ₂	4	4	4	4
Ca-Stearat*	0,25	0,25	0,25	0,25
Zn-Stearat**	0,65	0,65	0,65	0,65
Ca-Acetylacetonat	0,2	0,2	0,2	0,2
Antioxidantien	0,25	0,25	0,25	0,25
Polyole	0,45	0,45	0,45	0,45
Verbindung der Formel (I) oder	1,75	1,75	1,75	1,75
Vergleichsverbindung	(1)	(V1)	(V2)	(V3)

* Ceasit, Handelsname, erhältlich von Bärlocher GmbH

** Zinkum SW, Handelsname, erhältlich von Bärlocher GmbH

Verbindung (I) gemäß der allgemeinen Formel (I) wurde wie folgt hergestellt:
39 g Ca(OH)₂ wurden in 300 ml Wasser suspendiert. 10 g CaCl₂ wurden in 100 ml Wasser gelöst und zu der Ca(OH)₂-Suspension getropft. Zu der erhaltenen Mischung wurden 21 g NaAlO₂ gelöst in 300 ml Wasser, zugegetropft. Anschließend wurden 4,5 g H₃BO₃ gelöst in 200 ml H₂O, zugegetropft. Nach einer Reaktionszeit von etwa 3 Stunden bei 60–80°C

wurde der erhaltene Niederschlag abfiltriert und bei 180°C getrocknet. Man erhielt 69 g der Verbindung (1), für die sich nach Elementaranalyse die folgende Summenformel ergibt:



Ausbeute: 93,4%

Vergleichs-Verbindung (V1), die neben (OH⁻) nur Borat-Anionen enthält, wurde wie folgt hergestellt:

44 g Ca(OH)₂ wurden in 350 ml Wasser suspendiert. Zu der erhaltenen Suspension wurden 21 g NaAlO₂ gelöst in 300 ml Wasser, zugegeben. Anschließend wurden 4,5 g H₃BO₃ gelöst in 200 ml H₂O, zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von etwa 3 Stunden bei 60–80°C wurde der erhaltene Niederschlag abfiltriert und bei 180°C getrocknet. Man erhielt 69 g der Verbindung (V1), für die sich nach Elementaranalyse die folgende Summenformel ergibt:



Ausbeute: 93,4%

Vergleichs-Verbindung (V2), die neben (OH⁻) nur Chlorid-Anionen enthält, wurde wie folgt hergestellt:

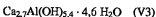
88 g CaCl₂ wurden in 350 ml Wasser gelöst. Zu der erhaltenen Lösung wurden 21 g NaAlO₂ gelöst in 300 ml Wasser, zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von etwa 3 Stunden bei 60–80°C wurde der erhaltene Niederschlag abfiltriert und bei 180°C getrocknet. Man erhielt 89 g der Verbindung (V2), für die sich nach Elementaranalyse die folgende Summenformel ergibt:



Ausbeute: 95,3%

Vergleichs-Verbindung (V3), die nur (OH⁻)-Anionen enthält, wurde wie folgt hergestellt:

44 g Ca(OH)₂ wurden in 350 ml Wasser suspendiert. Zu der erhaltenen Suspension wurden 21 g NaAlO₂ gelöst in 300 ml Wasser, zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von etwa 3 Stunden bei 60–80°C wurde der erhaltene Niederschlag abfiltriert und bei 180°C getrocknet. Man erhielt 65 g der Verbindung (V3), für die sich nach Elementaranalyse die folgende Summenformel ergibt:



Ausbeute: 95,4%

Die Thermostabilität der dabei erhaltenen PVC-Proben wurde statisch sowohl im Kongorot-Test (nach DIN VDE 0472/T614) quantitativ als auch im Mathis-Ofen bei 200°C (Vorschub alle 5 Minuten) qualitativ visuell überprüft. Um die Farbe der PVC-Mischungen zu beurteilen, wurden die PVC-Felle bei 180°C zu Preßplatten mit glatter Oberfläche weiterverarbeitet, deren Farbe anhand des CIE-LAB-Farbsystems beurteilt wurde. Um das Stabilisierungsvermögen gegen den Einfluß von UV-Licht zu überprüfen, wurden aus den Preßplatten Prüfstücke im Format 19 × 19 mm geschnitten und für 50, 100, 150 und 200 Stunden mit Kunstlicht (Beleuchtungsstärke 765 W/m², 300–830 nm Globalstrahlung) bestrahlt. Die Verfärbung wurde visuell beurteilt.

Die Ergebnisse werden in Tabelle 2 gezeigt.

Tabelle 2

Stabilisator	Ergebnis Kongorotest	Anfangsfarbe*	Ergebnis Mathis-Ofen*
B1	33 Minuten	1	1
VB1	30 Minuten	1	3
VB2	25 Minuten	1	2
VB3	21 Minuten	3	4

* (1 = sehr gut, 5 = mangelhaft)

Wie aus den Ergebnissen in der Tabelle 2 ersichtlich ist, wird mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung, die als Stabilisatorkomponente eine Verbindung der Formel (I) mit zwei verschiedenen Anionen A⁻ und B⁻ enthält, eine verbesserte Thermo-Stabilität erreicht, verglichen mit Zusammensetzungen, die Verbindungen mit nur einem Anion A⁻ oder B⁻ oder ohne Anion A⁻ und B⁻ enthalten.

Beispiel 2 und Vergleichsbeispiele 4 bis 8

Die in der Tabelle 3 angegebenen Bestandteile (in Gewichtsteilen) wurden in einem Heiz-Kühlmischer zu Dryblends gemischt und im Einschießen-Extrusionsgraphen zu Weich-PVC verarbeitet. Das erfindungsgemäße Beispiel wird im folgenden als B2, die Vergleichsbeispiele werden als VB4 bis VB8 bezeichnet.

Tabelle 3

	B2	VB4	VB5	VB6	VB7	VB8
PVC	100	100	100	100	100	100
Dialkylphthalat	50	50	50	50	50	50
Kreide	50	50	50	50	50	50
Ca-Stearat*	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Zn-Stearat**	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Antioxidantien	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Verbindung der Formel (I) oder	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3
Vergleichsverbindung	(1)	(V4)	(V5)	(V6)	(V7)	(V8)

* Ceasit, Handelsname, erhältlich von Bärlocher GmbH

** Zinkum SW, Handelsname, erhältlich von Bärlocher GmbH

Die Verbindung (1) ist die, auch in Beispiel 1 eingesetzt wurde. Als Verbindungen (V4) bis (V8) wurden die folgenden handelsüblichen Produkte verwendet, die jeweils nur ein Anion A^{k-} oder B^{l-} enthalten:

(V4): Hydrotalcit (CAM I, Handelsprodukt der Fa. Kyowa)

(V5): Hydrotalcit (DHT 4A, Handelsprodukt der Fa. Kyowa)

(V6): Hydrotalcit (L-55 R, Handelsprodukt der Fa. Reheis)

(V7): Hydrotalcit (L-CAM, Handelsprodukt der Fa. Fujii)

(V8): Mischung aus Ca-Al-Oxid und dem Ca-Salz der phosphorigen Säure (Inter RB 3061, Handelsprodukt der Fa. Bärlocher)

Die Thermostabilität der dabei erhaltenen PVC-Proben wurde statisch sowohl im Kongorot-Test (nach DIN VDE 0472/T614) quantitativ als auch im Mathis-Ofen bei 200°C (Vorschub alle 5 Minuten) qualitativ visuell überprüft.

Die Ergebnisse werden in Tabelle 4 gezeigt.

Tabelle 4

Stabilisator	Ergebnis Kongorottest	Ergebnis Mathis-Ofen*
B2	105 Minuten	1
VB4	129 Minuten	2
VB5	107 Minuten	4
VB6	107 Minuten	3
VB7	63 Minuten	5
VB8	66 Minuten	4

Wie aus den Ergebnissen in der Tabelle 4 ersichtlich ist, wird mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung, die als Stabilisatorkomponente eine Verbindung der Formel (I) mit zwei verschiedenen Anionen A^{k-} und B^{l-} enthält, im Vergleich mit den bisher verwendeten Verbindungen (V4) bis (V8) mit nur einem Anion A^{k-} oder B^{l-} eine verbesserte Thermo-Stabilität erreicht.

Beispiel 3 und Vergleichsbeispiele VB9 bis VB13

Die in der Tabelle 5 angegebenen Bestandteile (in Gewichtsteilen) wurden in einem Heiz-Kühlmischer zu Dryblends gemischt und 5 Minuten bei 180°C zu Hart-PVC-Walzfellen mit einer Dicke von 1 mm verarbeitet. Das erfindungsgemäße Beispiel wird im folgenden als B3, die Vergleichsbeispiele werden als VB9 bis VB13 bezeichnet.

Tabelle 5

	B3	VB9	VB10	VB11	VB12	VB13
PVC	100	100	100	100	100	100
Kreide	3	3	3	3	3	3
TiO ₂	10	10	10	10	10	10
Ca-Stearat*	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Zn-Stearat**	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Ca-Acetylacetonat	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35
Antioxidantien	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Polyole	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45
Verbindung der Formel (I) oder Vergleichsverbindung	2,6 (1)	2,6 (V4)	2,6 (V5)	2,6 (V6)	2,6 (V7)	2,6 (V8)

* Ceasit, Handelsname, erhältlich von Bärlocher GmbH

** Zinkum SW, Handelsname, erhältlich von Bärlocher GmbH

Die Verbindungen (1) und (V4) bis (V8) sind dieselben, die in Beispiel 2 und in den Vergleichsbeispielen VB4 bis VB8 eingesetzt wurden.

Tabelle 6 zeigt die Ergebnisse im Kongorotest und im Mathis-Ofen, sowie die UV-Stabilisierung für die Proben gemäß Beispiel 3 und den Vergleichsbeispielen VB9 bis VB13. Die Ergebnisse wurden, wie in Beispiel 1 beschrieben, ermittelt.

Tabelle 6

Stabilisator	Ergebnis Kongorotest	Anfangsfarbe*	UV-Stabilisierung*	Ergebnis Mathis-Ofen*
B3	43 Minuten	2	1	1
VB9	28 Minuten	3	2	2
VB10	24 Minuten	2	3	3
VB11	26 Minuten	3	2	4
VB12	24 Minuten	2	3	5
VB13	31 Minuten	1	3	1

* (1 = sehr gut, 5 = mangelhaft)

Als weiterer Test wurden die in Tabelle 5 angegebenen Hart-PVC-Formulierungen auf Plate-out hin untersucht. Dazu wurden die Rezepturbestandteile im Heiz-Kühl-Mischer gemischt und anschließend in einem KMDL-25-Doppelschneckenextruder mit doppelt konischen Schnecken (Schneckendurchmesser 25/50 mm, Schneckenlänge 400 mm) bei einer Schneckenrehzahl von 31 U/min und einer Werkzeugtemperatur von 200°C mit einem Ausstoß von ca. 8 kg/h zu einem Vierkanthohlkammerprofil extrudiert. Die Extrusion wurde pro Mischung für eine Stunde durchgeführt. Anschließend wurde der Extruder gestoppt, demontiert und sowohl das verwendete Werkzeug als auch das Kaliber visuell auf Beläge hin untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

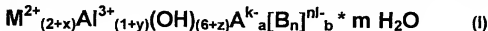
Tabelle 7

Beispiel	Beläge im Werkzeug	Beläge im Kaliber	
B3	keine	keine	5
VB9	schwach	keine	
VB10	schwach	keine	10
VB11	schwach	schwach	
VB12	mittel	mittel	
VB13	stark	schwach	15

Wie aus den Ergebnissen in den Tabellen 6 und 7 ersichtlich ist, wird mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung, die als Stabilisatorkomponente eine Verbindung der Formel (I) mit zwei verschiedenen Anionen A^{k-} und B^{l-} enthält, im Vergleich mit den bisher verwendeten Verbindungen (V4) bis (V8) mit nur einem Anion A^{k-} oder B^{l-} sowohl eine verbesserte Thermo-Stabilität als auch eine höhere Beständigkeit gegen Plate-out erreicht.

Patentansprüche

1. Zusammensetzung, enthaltend mindestens ein halogenhaltiges Polymer und einen Stabilisator, dadurch gekennzeichnet, daß der Stabilisator mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) umfaßt,



worin

M^{2+} Ca, Mg, Zn oder Mischungen davon bedeutet;

A^{k-} ein k-wertiges anorganisches oder organisches Säureanion ist und

k 1, 2 oder 3 bedeutet;

$[B_n]^{nl-}$ ein anorganisches oder organisches Säureanion ist,

n eine ganze Zahl 1 bedeutet und den Polymerisationsgrad des Säureanions angibt, wenn das Säureanion ein anorganisches oder organisches Polyanion ist, und

l 1, 2, 3 oder 4 bedeutet und die Wertigkeit angibt,

wobei wenn $n = 1$, l die Wertigkeit des Anions angibt und 2, 3 oder 4 ist, und

wenn $n > 1$, l die Wertigkeit der Monomereinheiten des Polyanions angibt und 1, 2, 3 oder 4 ist und nl die Gesamt-

wertigkeit des Polyanions $[B_n]^{nl-}$ bedeutet;

wobei A und B verschieden voneinander sind;

$$0 \leq x < 0,6;$$

$$0 \leq y < 0,4, \text{ wobei entweder } x \text{ oder } y \text{ gleich } 0 \text{ ist;}$$

$$0 < a < 0,8;$$

$$0 < b < 0,8/n; \text{ und}$$

aus Elektroneutralitätsgründen gilt:

$$z = 1 + 2x + 3y - ka - nlb.$$

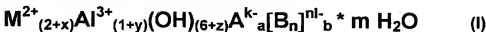
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens 0,5 Gewichtsteile der Verbindung der allgemeinen Formel (I), bezogen auf 100 Gewichtsteile des halogenhaltigen Polymers, enthält.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Säureanion A^{k-} ein Halogenid-anion aus der Gruppe F^- , Cl^- und Br^- ist.

4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Säureanion B^{l-} gewählt wird aus Carbonsäureanionen und Hydroxycarbonsäureanionen mit mindestens zwei Carboxylgruppen.

5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das halogenhaltige Polymer Polyvinylchlorid ist.

6. Verwendung einer Verbindung der allgemeinen Formel (I):



worin

M^{2+} Ca, Mg, Zn oder Mischungen davon bedeutet;

A^{k-} ein k-wertiges anorganisches oder organisches Säureanion ist und k 1, 2 oder 3 bedeutet;

$[B_n]^{nl-}$ ein anorganisches oder organisches Säureanion ist,

DE 198 60 798 A 1

n eine ganze Zahl 1 bedeutet und den Polymerisationsgrad des Säureanions angibt, wenn das Säureanion ein anorganisches oder organisches Polyanyon ist, und
 1 1, 2, 3 oder 4 bedeutet und die Wertigkeit angibt,
 wobei wenn $n = 1$, 1 die Wertigkeit des Anions angibt und 2, 3 oder 4 ist, und
 wenn $n > 1$, 1 die Wertigkeit der Monomereinheiten des Polyanions angibt und 1, 2, 3 oder 4 ist und nl die Gesamtwertigkeit des Polyanions $[B_n]^{nl-}$ bedeutet;
 wobei A und B verschieden voneinander sind;

$$0 \leq x < 0,6;$$

$$0 \leq y < 0,4, \text{ wobei entweder } x \text{ oder } y \text{ gleich } 0 \text{ ist};$$

$$0 < a < 0,8;$$

$$0 < b < 0,8/n; \text{ und}$$

aus Elektroneutralitätsgründen gilt:

$$z = 1 + 2x + 3y - ka - nlb,$$

als Stabilisatorkomponente für halogenhaltige Polymere.

7. Verwendung nach Anspruch 6 zur Verhinderung von Plate-out.